

# Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O 系熱電変換材料の高性能化に関する研究

平成 23 年度入学 22211036 藤代研究室 吉田直樹

## 1. Introduction

酸化物熱電変換材料の研究が盛んに行われている。電荷移動ギャップを持つ p 型半導体である CuO は、これまでガスセンサーや触媒への利用が期待されて研究が行われてきたが、本研究では、安価で資源が豊富な上に毒性がない CuO の熱電変換材料への応用の可能性に注目している。熱電変換材料の性能は、無次元性能指数  $ZT(=S^2T/\rho\kappa)$  や出力因子  $P(=S^2/\rho)$  で評価される。大きな  $ZT$  及び  $P$  を示す良い熱電変換材料には、大きな熱起電力、低い電気抵抗率と熱伝導率が要求される。純粋な CuO は高い熱起電力  $S$  が生じる反面、高い電気抵抗率  $\rho$  と高い熱伝導率  $\kappa$  を持つ[1]。キャリアを導入することで電気抵抗率や熱伝導率が低下するが、同時に熱起電力も低下することになる。最適な置換元素を選択することで電気抵抗率と熱伝導率を大幅に減少させ、熱起電力の大きな焼結体が得られれば、熱電変換材料としての可能性が見えてくる。本研究では、CuO 系熱電変換材料の高性能化のために有効な置換元素及び置換量の探索を目的とした。

## 2. Sample preparation

試料は固相反応法により作製した。目的組成となるように原料粉を秤量し、自動乳鉢で 1 時間混合した後、ゴム風船に試料を詰め棒状にし、64 MPa で 5 分間の冷間静水圧成型を行った。熱分析の結果より焼結温度を 1060 °C と設定し、酸素中 10 時間の焼結を行った。

## 3. Experimental methods

構造解析として、粉末 X 線回折およびリートベルト解析を行った。室温から 1246 K までの電気抵抗率  $\rho$  および熱起電力  $S$  を同時に測定し、その結果から出力因子  $P$  を算出した。熱伝導率  $\kappa$  の測定は、10~300 K については定常熱流法を用い、300~1023 K についてはレーザーフラッシュ法を用いた。低温・高温熱伝導率の結果をフィッティングし、1246 K までの  $\kappa$  の値を推定した。この結果から、高温における無次元性能指数を算出した。なお、レーザーフラッシュ法については、東北大学金属材料研究所後藤研究室の装置をお借りした。

## 4. Results and Discussion

### 4.1 Cu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O

図 1 に nondoped CuO 及び Cu<sub>0.99</sub>M<sub>0.01</sub>O (M=Li, Na, K) の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性を示す。全温度領域において、置換試料の全ての  $\rho$  が nondoped CuO より低下した。その中でも、Li を置換した CuO の  $\rho$  が最も低く、約 400 K において nondoped CuO よりも約 4 桁低くなった。これは、Li<sup>+</sup>が Cu の空孔サイトを占有あるいは Cu<sup>2+</sup>サイトを置換することで、効果的なホールキャリアが導入されていることによると考えられる。

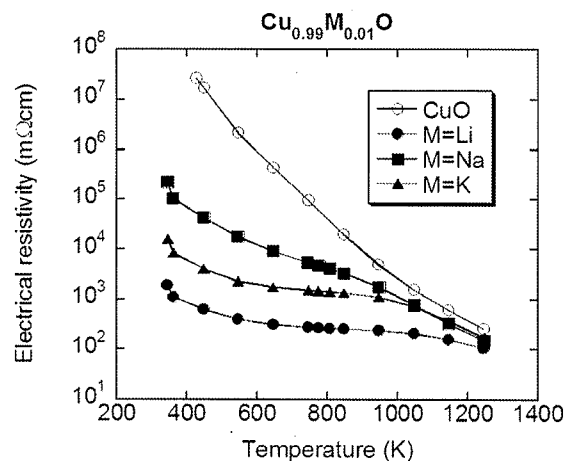


図 1: nondoped CuO 及び Cu<sub>0.99</sub>M<sub>0.01</sub>O (M=Li, Na, K) の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性

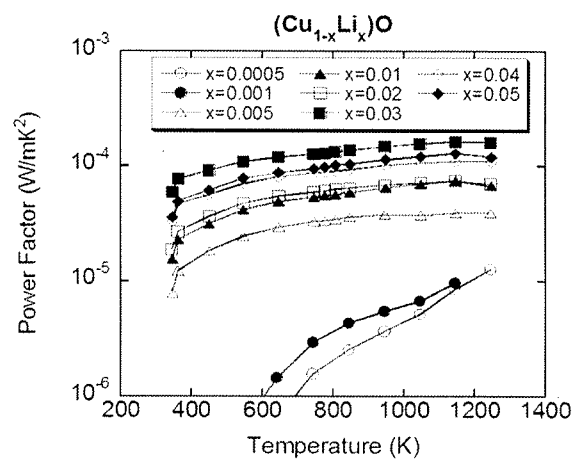


図 2: Li-doped Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O (0 ≤ x ≤ 0.05) の出力因子  $P$  温度依存性

図2に Li-doped  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) の出力因子  $P$  の温度依存性を示す。 $\rho$  と熱起電力  $S$  の結果から期待されるように、 $x=0.03$  の試料が最も性能が高く、1246 K で  $1.6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$  であった。これは、nondoped CuO 試料よりも1桁高い値である。

#### 4.2 Li-doped $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$

図3に nondoped CuO 及び  $\text{Cu}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}$  ( $M=\text{Mn, Ni, Zn}$ ) の 300 K 以下の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性を示す。元素置換によって  $\kappa$  は低下した。中でも、Zn 置換が最も効果的であった。2価金属置換による  $\kappa$  の低下は、Cu とのイオン半径の違いによって格子歪みが導入されたことによると考えられる。

図4に Li-doped  $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  ( $M=\text{Ni, Zn}$ ) の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性を示す。これらの試料は、Li-doped CuO と同様に、Li 量の増加に伴って  $\rho$  の絶対値は減少した。また、同じ Li 量において、 $\text{Cu}_{0.95-x}\text{Ni}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  の  $\rho$  は  $\text{Cu}_{0.95-x}\text{Zn}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  のそれよりも低く、この両者の  $\rho$  は、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$  のそれよりも低い値となった。

図5に Li-doped  $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  ( $M=\text{Ni, Zn}$ ) の無次元性能指数  $ZT$  を示す。 $ZT$  の値は、温度及び Li 量の増加に伴って増加し、 $\text{Cu}_{0.92}\text{Ni}_{0.05}\text{Li}_{0.03}\text{O}$  が 1246 K において  $4.2 \times 10^{-2}$  の最大値を示した。これは、 $\text{Cu}_{0.97}\text{Li}_{0.03}\text{O}$  に比べて約 30% 増加した値である。

### 5. Summary

本研究では、CuO 系熱電変換材料の高性能化に関して、熱電性能を向上させるために有効な置換元素及び置換量の検討を行った。電気的特性を向上させるためには、Li が最も効果的であり、出力因子  $P$  は、 $x=0.03$  のとき 1246 K において最大値  $1.6 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$  となった。さらに、 $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  について、無次元性能指数  $ZT$  もまた Li 量の増加に伴って増加した。Li-doped  $\text{Cu}_{0.92}\text{Ni}_{0.05}\text{Li}_{0.03}\text{O}$  の  $ZT$  は 1246 K において  $4.2 \times 10^{-2}$  であり、 $\text{Cu}_{0.97}\text{Li}_{0.03}\text{O}$  の  $ZT$  よりも約 30% 向上した。Li ドープによる電気抵抗率の抑制と Ni 置換による熱伝導率抑制を同時に実現できたことに起因する本研究では、CuO に役割の異なる2種類の元素を同時にドープすることで熱電性能が大きく向上することを明らかにした。しかしながら、p 型材料の中で実用化に近い性能を持たせるためには、 $ZT$  をさらに1桁程度向上させる必要がある。

### Reference

- [1] S. Suda, S. Fujitsu, K. Koumoto, and H. Yanagida: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2488

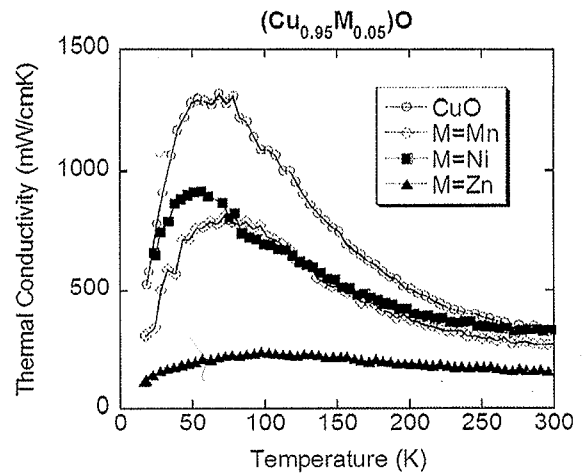


図3: nondoped CuO 及び  $\text{Cu}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}$  ( $M=\text{Mn, Ni, Zn}$ ) の 300 K 以下の熱伝導率  $\kappa$  の温度依存性

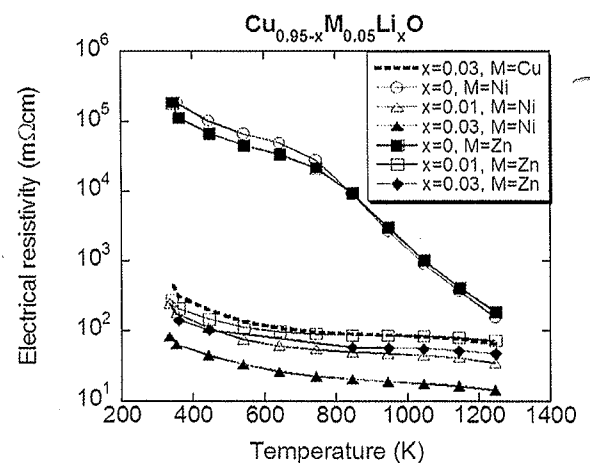


図4: Li-doped  $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  ( $M=\text{Ni, Zn}$ ) の電気抵抗率の温度依存性

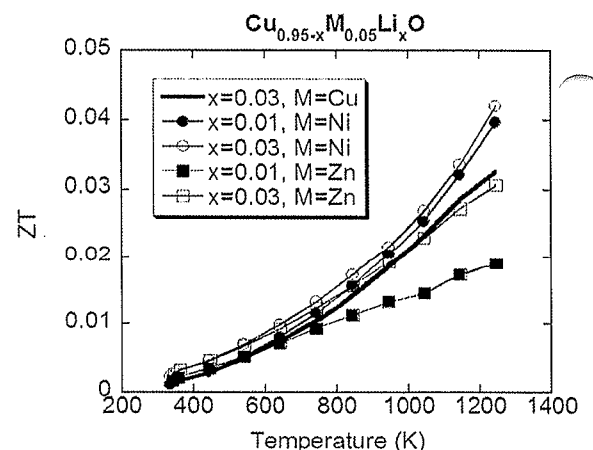


図5: Li-doped  $\text{Cu}_{0.95-x}\text{M}_{0.05}\text{Li}_x\text{O}$  ( $M=\text{Ni, Zn}$ ) の無次元性能指数  $ZT$